

521781

21 JAN 2005

(22)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年1月29日 (29.01.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/009652 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 4/70, 36/06 (74)代理人: 白井 重隆 (SHIRAI,Shigetaka); 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目2番5号 吉川ビル3階 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/009181 (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2003年7月18日 (18.07.2003) (84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2002-211877 2002年7月22日 (22.07.2002) JP  
特願2003-98737 2003年4月2日 (02.04.2003) JP  
特願2003-167771 2003年6月12日 (12.06.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR  
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410  
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 柴田 昌宏 (SHIBATA,Masahiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 小野  
寿男 (ONO,Hisao) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区  
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING CRYSTALLINE 1,2-POLYBUTADIENE

(54)発明の名称: 結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法

WO 2004/009652 A1

(57)Abstract: 1,3-Butadiene is polymerized in a hydrocarbon solvent using either a catalyst system comprising (A) a cobalt salt, (B1) a phosphine compound having one C<sub>3</sub> or higher branched aliphatic group or C<sub>5</sub> or higher alicyclic group and two aromatic groups, and (C) an organoaluminum compound or a catalyst system comprising (A) a cobalt salt, (B) at least one of (B1) a phosphine compound having one C<sub>3</sub> or higher branched aliphatic group or C<sub>5</sub> or higher alicyclic group and two aromatic groups and (B2) a triarylphosphine compound having three aromatic groups, (C) an organoaluminum compound, and (D) an active halogen to obtain crystalline 1,2-polybutadiene.

(57)要約: (A)コバルト塩、(B1)炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数5以上の脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、および(C)有機アルミニウム化合物を含む触媒系、あるいは、(A)コバルト塩、(B) (B1)炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基もしくは炭素数5以上の脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物および/または(B2)芳香族基を3つ有するトリアリールホスフィン化合物、(C)有機アルミニウム化合物、ならびに(D)活性ハロゲンを有する化合物を含む触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを、炭化水素溶媒中で重合し、結晶性1, 2-ポリブタジエンを得る。

## 明細書

## 結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関し、さらに詳細には、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができ、特定の触媒系を用いた、高い結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

## 10 背景技術

従来、結晶性を有する1, 2-ポリブタジエンは、コバルト塩のホスフィン錯体とトリアルキルアルミニウムと水からなる触媒（特許文献1：特公昭44-32425公報、特許文献2：特開平1-249788公報）、コバルト塩のホスフィン錯体とメチルアルミニノキサンからなる触媒（特許文献3：特開平8-59733公報）、または、コバルト塩スラリーとホスフィン溶液とメチルアルミニノキサンからなる触媒〔非特許文献1：Dilip C.D.Nath, Takeshi Shiono and Tomiki Ikeda, Journal of Polymer Science, Vol40, 3086-3092(2002)〕により得られている。

これらに記述される触媒系では、34%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエン系重合体を製造するにおいては、芳香族基を3つ有するホスフィン化合物が実質必要であることは類推できるものの、それらのホスフィン化合物を使用する際は、重合温度を低くしなければならず、析出を防止するための溶媒使用量の増大、および、発熱反応である1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造には、重合反応器に、より高い冷却能

力が必要とされる等、エネルギーの損失が大きくなる問題がある。

なお、上記特許文献1（特公昭44-32425公報）において、脂肪族基が1つ、および、芳香族基が2つのホスフィン化合物として、ジフェニルエチルホスフィンの使用例が記載されてはいるものの、当該ホスフィン化合物使用時には、無定形（すなわち5 結晶化度0%）の重合体が得られると記述されており、当該公報において、具体的に例示されているようなホスフィンの範疇、すなわち、脂肪族基を1つ、および芳香族基を2つ有するホスフィン化合物では、34%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造を類推することは困難である。

また、これらに記述される触媒系では、コバルト塩のホスフィン錯体を使用するときはホスフィン錯体の有機溶媒に対する溶解度が低いため触媒成分の調製設備が大きくなり、過大な投資が必要になる。また、塩化コバルトスラリーを用いると、触媒の効率が低くポリマーを得るには多くの触媒を使用する必要があり、残留触媒によるポリマーの着色などが問題となる。

本発明は、特定のホスフィン化合物を含む触媒系を用いた、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができ、高い結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

また、本発明は、コバルト塩、ホスフィン化合物、および有機アルミニウム化合物に加えて、活性ハロゲンを含有する化合物を加えた触媒系を使用することで、高濃度の触媒成分として調製でき、かつ少量の触媒でポリマーが得られる特定の触媒系を用い、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができ、高い結晶化度を有する結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

### 発明の開示

本発明は、(A) コバルト塩、(B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、および (C) 有機アルミニウム化合物、を含有する触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法 (以下「製造方法 1」ともいう) に関する。

また、本発明は、(A) コバルト塩、(B) (B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基もしくは炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物および／または (B 2) 芳香族基を 3 つ有するホスフィン化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、ならびに (D) 活性ハロゲンを有する化合物を含む触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法 (以下「製造方法 2」ともいい、製造方法 1 と製造方法 2 を総称して「本発明」あるいは「本発明の製造方法」ともいう) に関する。

### 15 図面の簡単な説明

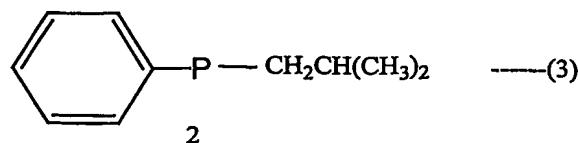
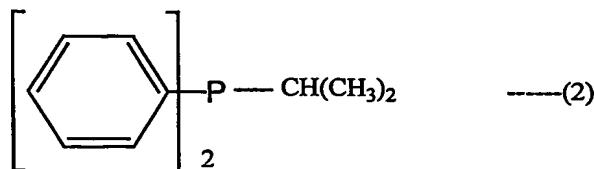
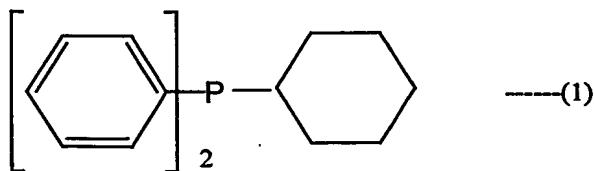
図 1 は、本発明の結晶性 1, 2-ポリブタジエンを得るために好ましい製造方法を示すフローチャートである。

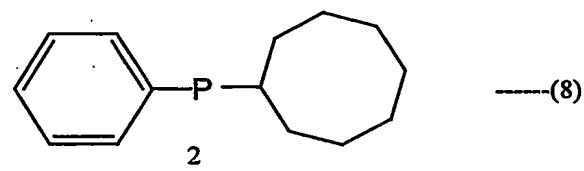
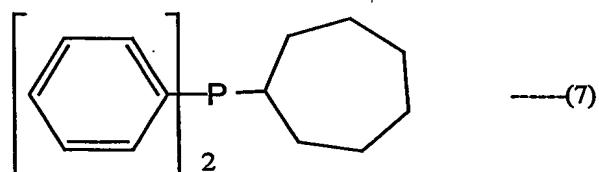
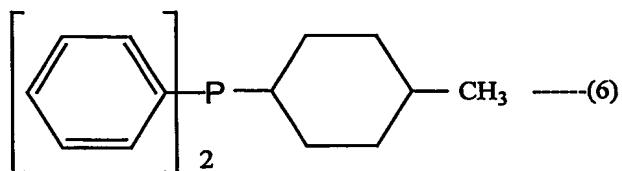
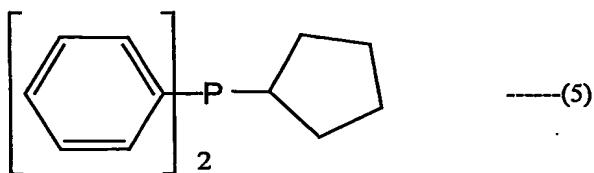
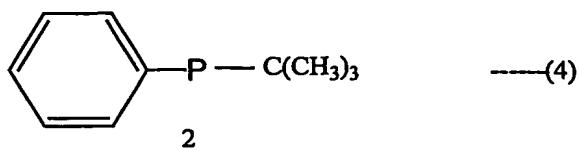
### 発明を実施するための最良の形態

20 本発明の触媒に使用される (A) コバルト塩は、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトや、オクチル酸コバルト、バーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの有機酸コバルト塩などであり、ハロゲン原子を含有しない点からは、オクチル酸コ

パルト、バーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの有機酸コバルト塩が好ましい。また、これらの中で、有機溶剤に対する溶解性の高い点からは、オクチル酸コバルト、バーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトが好ましい。

また、上記（B 1）炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物としては、例えば、式（1）に示すジフェニルシクロヘキシルホスフィン、式（2）に示すジフェニルイソプロピルホスフィン、式（3）に示すジフェニルイソブチルホスフィン、式（4）に示すジフェニル t-ブチルホスフィン、式（5）に示すジフェニルシクロペンチルホスフィン、式（6）に示すジフェニル（4-メチルシクロヘキシル）ホスフィン、式（7）に示すジフェニルシクロヘプチルホスフィン、式（8）に示すジフェニルシクロオクチルホスフィンなどの、炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を一つとフェニル基などの芳香族基を二つ有するホスフィン化合物が好ましく用いられる。





この(A)コバルト塩、(B1)炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数5以上の脂環族基を1つとおよび芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、および(C)有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるに際しては、(A)～(C)成分の混合系を使用してもよいが、好ましくは(A)成分と(B1)成分とかなるコバルト塩のホスフィン錯体に(C)成分を併用することが好ましい。(A)成分と(B1)成分

からなるコバルト塩のホスフィン錯体成分の使用に際しては、あらかじめ合成したもの、  
を使用してもよいし、あるいは、重合系中で（A）コバルト塩と（B 1）炭素数3以上  
の分岐を有する脂肪族基または炭素数5以上の脂環族基を1つおよび芳香族基を2つ有  
するホスフィン化合物を接触させる方法でもよい。

5 好ましい（A）コバルト塩、および（B 1）炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基ま  
たは炭素数5以上の脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、からな  
るコバルト塩のホスフィン錯体の具体例としては、コバルトビス（ジフェニルシクロヘ  
キシルホスフィン）ジクロライド、コバルトビス（ジフェニルシクロヘキシルホスフィ  
ン）ジプロマイド、コバルトビス（ジフェニルイソプロピルホスフィン）ジクロライド、  
10 コバルトビス（ジフェニルイソプロピルホスフィン）ジプロマイド、コバルトビス（ジ  
フェニルイソブチルホスフィン）ジクロライド、コバルトビス（ジフェニルイソブチル  
ホスフィン）ジプロマイド、コバルトビス（ジフェニルt-ブチルホスフィン）ジクロ  
ライド、コバルトビス（ジフェニルt-ブチルホスフィン）ジプロマイドなどが挙げら  
れ、好ましくはコバルトビス（ジフェニルシクロヘキシルホスフィン）ジクロライド、  
15 コバルトビス（ジフェニルシクロヘキシルホスフィン）ジプロマイドである。

一方、（B）ホスフィン化合物のとしては、上記（B 1）成分などのジフェニルアル  
キルホスフィン類のほか、トリフェニルホスフィン、トリス（3-メチルフェニルホス  
フィン）、トリス（3, 5-ジメチルフェニルホスフィン）、トリス（4-メトキシフェ  
ニルホスフィン）、トリス（3, 5-ジメチル, 4-メトキシフェニルホスフィン）な  
20 どの（B 2）芳香族基を3つ有するホスフィン化合物（トリアリールホスフィン類）な  
どが挙げられる。

なお、（B）ホスフィン化合物は、（B 1）成分と（B 2）成分とをそれぞれ単独で使

用することも、また、両者を併用することもできる。

さらに、本発明に用いられる（C）有機アルミニウム化合物としては、メチルアルミニノキサン、またはトリアルキルアルミニウムと水を接触してなる化合物が挙げられる。

このうち、メチルアルミニノキサンは、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、

5 あるいは、重合系中で合成したものでもよい。

また、上記トリアルキルアルミニウムは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどであり、水はトリアルキルアルミニウムのアルミニウム原子に対するモル比で、0.2～1.0、好ましくは0.3～0.75の量を使用する。

10 トリアルキルアルミニウムと水の接触方法は、トリアルキルアルミニウムの不活性有機溶媒溶液に対して、水を蒸気、液体、および、固体（氷）のいずれの状態で接触させてもよい。また、不活性有機溶媒への溶解状態、分散状態、あるいは、乳化状態として、もしくは、不活性ガス中に存在するガス状態、ミスト状態として接触させてもよい。

さらに、（D）成分である活性ハロゲンを含有する化合物としては、例えば

15 ジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、メチルアルミニウムジプロマイド、ジメチルアルミニウムフロライド、メチルアルミニウムジフロライドなどのメチルアルミニウムハライド類や、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイド、ジエチルアルミニウムフロライド、  
20 エチルアルミニウムジフロライドなどのエチルアルミニウムハライド類などのハロゲン化アルミニウム化合物；

フッ化ホウ素フェノール錯体、フッ化ホウ素エーテル錯体などのフッ化ホウ素錯体；

メチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、テトラクロロシランなどのハロゲン化シラン化合物；

四塩化チタン、四塩化錫などハロゲン化金属化合物；

ベンジルクロライド、アリルクロライド、ジブロムメタン、ジクロルエタン、ジブロ

5 ムエタンなどの有機活性ハロゲン化物；

などが挙げられる。

これらの（D）成分のうち、重合活性の面から、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化金属化合物、ハロゲン化シラン化合物、有機活性ハロゲン化物が好ましい。

本発明の製造方法1で使用される触媒において、（A）コバルト塩と（B1）ホスフ10 イン化合物の使用割合は、（A）コバルト塩1モルに対し、（B1）ホスフィン化合物が好ましくは1～5モルである。

また、（A）～（B1）成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体の使用量は、1, 3-ブタジエンと該ホスフィン錯体中のコバルト原子のモル比（1, 3-ブタジエン/Co）で5, 000～150, 000、好ましくは10, 000～100, 000の範15 囲である。1, 3-ブタジエン/Co（モル比）が、5, 000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方150, 000を超えると重合活性が低下する。

さらに、（C）成分（有機アルミニウム化合物）の使用量は、1, 3-ブタジエンと（C）成分中のアルミニウム原子のモル比（1, 3-ブタジエン/A1）で500～4, 000、好ましく800～2, 000の範囲である。1, 3-ブタジエン/A1（モル比）が、500未満では経済的に不利であり、一方4, 000を超えると重合活性が低下する。なお、（A）～（B1）成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体のコバルト原子に対する（C）成分のアルミニウム原子の比（A1/Co）としては、通常、5～20

300、好ましくは7.5～100程度である。A1/C0（原子比）が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

本発明の製造方法1で使用される触媒は、触媒成分を任意の順序で、不活性有機溶媒中で混合されることによって調製される。好ましくは、図1に示すように、不活性有機

5 溶媒中で、(A) コバルト塩と(B1) ホスフィン化合物とを反応させて、コバルト塩のホスフィン錯体を形成させたのち、これに(C) 成分を加えて、本発明の触媒とし、この触媒を用いて、1,3-ブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することにより、結晶性の1,2-ポリブタジエンを得る。

一方、本発明の製造方法2で使用される触媒において、あらかじめ、(D) 成分と(A) 10 成分、または、(D) 成分と(A) 成分と(B) 成分[(B1) 成分および/または(B2) 成分]を混合して得られるコバルト触媒を用い、これらのコバルト触媒を、前者では(B) 成分、(C) 成分、後者では(C) 成分と接触させることにより、重合体を効率よく製造することができる。

または、あらかじめ、(C) 成分と(D) 成分を混合して得られるアルミニウム助触 15 媒と(A) 成分と(B) 成分を接触することにより、重合体を効率よく製造することができる。

本発明の製造方法2で使用される触媒系において、(A) コバルト塩、(B) ホスフィン化合物[(B1) 成分および/または(B2) 成分]と(D) 活性ハロゲンを含有する化合物の使用割合は、(A) コバルト塩1モルに対し、(B) ホスフィン化合物が好ま 20 しくは0.5～5モルであり、(D) 活性ハロゲンを含有する化合物の使用割合は、(A) コバルト塩1モルに対し、0.5～10モルである。

また、(A) 成分のコバルト塩の使用量は、1,3-ジエン類とコバルト原子のモル比(1,

3-ジエン類／Co) で5, 000～200, 000、好ましくは10, 000～150, 000の範囲である。1, 3-ジエン類／Co (モル比) が、5, 000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方200, 000を超えると重合活性が低下する。

さらに、(C) 成分 (アルミノキサン) の使用量は、1, 3-ジエン類と (C) 成分 5 中のアルミニウム原子のモル比 (1, 3-ジエン類／A1) で500～4, 000、好ましく1000～3, 000の範囲である。1, 3-ジエン類／A1 (モル比) が、5 00未満では経済的に不利であり、一方4, 000を超えると重合活性が低下する。なお、(A) 成分のコバルト原子に対する (C) 成分のアルミニウム原子の比 (A1／Co 10 ) としては、通常、5～300、好ましくは7. 5～100程度である。A1／Co (原子比) が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

上記本発明の製造方法1～2の触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、例え ばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、 ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シ 15 クロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼ ンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物を使用することができる。

なお、触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、重合溶媒と同じ溶媒を使用す ることも好ましい。

20 また、触媒は、これを本発明の1, 3-ブタジエンに接触させる前にあらかじめ各成 分を混合して調製しておいてもよく、また、重合反応器中で共役ジエンの存在下で各成 分を混合して調製することもできる。

本発明では、1, 3-ブタジエンを、(A)、(B1)、および(C)成分を主成分とする触媒、あるいは、(A)、(B) [(B1) および/または(B2)]、(C)、および(D)成分を主成分とする触媒系を用い、炭化水素溶媒中で重合することにより、5%～40%の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエンを製造することができる。

5 なお、本発明では、1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンを10重量%程度以下併用することもできる。本発明で用いられる1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエン、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、10 1, 3-ノナジエン、1, 3-デカジエンなどが挙げられる。また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-15 ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソブレン、1, 20 3-ペンタジエンが挙げられる。

重合溶媒として用いられる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテノン、ヘキサン、ヘpta

ン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物が挙げられる。好ましくは、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレンなどが挙げられる。さらに好ましくは、非ハロゲン系という点から、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの非ハロゲン系炭化水素溶媒である。

重合温度は、通常、-20℃～+120℃であり、好ましくは、+10℃～+90℃である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5～80重量%、好ましくは、8～40重量%である。

10 また、重合体を製造するためには、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすよう配慮が必要である。

重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで、通常の方法に従って生15 成した重合体を分離、洗浄、乾燥して目的の1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

本発明の製造方法によって得られる1, 2-ポリブタジエンは、ビニル結合含量が85%以上、好ましくは90%以上である。

また、本発明によって得られる1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、好ましくは520%～40%、さらに好ましくは10～35%である。5%未満では、機械的強度が劣り、一方、40%を超えると、加工性が劣る。結晶化度は、重合温度などにより調整することができる。

さらに、本発明で得られる1, 2-ポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、10万～60万である。10万未満では、強度的性質に劣り、一方、60万を超えると加工性が劣るようになる。分子量は、アルミニウム原子／コバルト原子の比率により調整することができる。

5 このようにして得られる本発明の1, 2-ポリブタジエン中のハロゲン原子含有量は、環境問題の点から、低ハロゲンであることが好ましく、200 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下、特に好ましくは50 ppm以下である。200 ppmを超えると、焼却時における環境ホルモン該当物質の発生量が増加することがある。

ここで、得られる重合体のハロゲン原子含有量は、用いられる触媒系、特に(B1)10 成分あるいは(B)成分において非ハロゲン系のコバルト塩を用いるとともに、触媒調製用溶媒や重合溶媒として上記非ハロゲン系の炭化水素溶媒を用いることにより、容易に200 ppm以下とすることができます。

本発明により得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンは、単独で、または、他の合成樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

#### 実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超

えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部、および、%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

1, 2-ポリブタジエンのビニル結合含量（1, 2-結合含量）は、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって求めた。

1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、結晶化度0%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.889 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度100%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.963 g/cm<sup>3</sup>として、水中置換法により測定した密度から換算した。

重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、40°C、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

ハロゲン原子の含有量は、蛍光X線測定（FP法）により求めた。

メルトフローインデックス（M<sub>1</sub>）は、メルトフローインデックサーにより、温度150°C、荷重2.16キログラムの条件で10分間に相当する時間に流出した樹脂量（g）を示した。

### 15 実施例 1

コバルトビス（ジフェニルシクロヘキシルホスフィン）ジクロライド溶液の調製：

乾燥窒素雰囲気中で、300m<sup>1</sup>耐圧ビンに、無水塩化コバルト2.2g、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン8.0g、塩化メチレン125gを加え、35°Cの恒温水槽中で4時間攪拌した後、沈殿を分離し、コバルトビス（ジフェニルシクロヘキシルホスフィン）ジクロライドの8%塩化メチレン溶液を得た。この溶液を、塩化メチレンで希釈し、0.4%溶液として使用した。

1, 3-ブタジエンの重合：

乾燥窒素雰囲気中で、300m<sup>l</sup>耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン(BD) 25g、シクロヘキサン125gを入れ、得られたコバルトビス(ジフェニルシクロヘキシルホスフィン)ジクロライド0.4%溶液、メチルアルミニオキサン1% (A1原子として)トルエン溶液を、それぞれ、BD/Co (モル比) = 30, 000、A1/Co (原子比) = 20になるように加え、50℃の恒温水槽中で120分間重合した。

反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。

次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を求めた。また、重合体中のハロゲン含有量を測定した。結果を表1に示す。

#### 10 実施例2～7

実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co比およびA1/Co比を、表1に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表1に示す。

#### 比較例1～4

15 実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co比およびA1/Co比を、表1に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表2に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合溶媒	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
溶媒/1,3-ブタジエン(重量比)	5	5	5	5	5	5	5
コバルト塩	塩化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルイソブロピルホスフィン	ジフェニルイソブチルホスフィン	ジフェニルイソ- <i>t</i> -ブチルホスフィン
重合温度	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C
重合時間	120分	120分	120分	120分	120分	120分	120分
BD/Co(モル比)	30,000	45,000	60,000	90,000	45,000	60,000	60,000
Al/Co(原子比)	20	30	40	60	30	40	40
重合転化率	82%	80%	80%	81%	81%	82%	78%
溶液状態	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
ビニル結合含量	95%	95%	95%	94%	94%	91%	92%
結晶化度	37%	37%	37%	36%	36%	34%	34%
重量平均分子量	15万	17万	23万	14万	16万	18万	17万
ハロゲン含有量	45ppm	36ppm	27ppm	40ppm	35ppm	28ppm	30ppm

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合溶媒	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
溶媒/1,3-ブタジエン(重量比)	5	5	5	5
コバルト塩	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン
重合温度	50°C	30°C	50°C	30°C
重合時間	120分	180分	120分	180分
BD/Co(モル比)	60,000	60,000	90,000	90,000
Al/Co(原子比)	40	40	60	60
重合転化率	80%	78%	81%	79%
溶液状態	均一	析出	均一	析出
ビニル結合含量	92%	94%	92%	94%
結晶化度	25%	35%	24%	35%
重量平均分子量	19万	22万	21万	25万
ハロゲン含有量	28ppm	28ppm	39ppm	42ppm

表1～2から明らかなように、実施例1～7では、50°Cの重合温度において、高い結晶化度の重合体を得ることができるが、比較例1～4においては、同等の結晶化度を得るために、重合温度を30°Cまで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例1～7では重合時間が短くてすむが、比較例2、4では、重合時間が長く、実用上、問題がある。

### 実施例8

#### ホスフィン錯体溶液の調製：

実施例1と同様の手法を用いて、表3に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によ

りコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製した。

1, 3-ブタジエンの重合：

乾燥窒素雰囲気中で、300m<sup>1</sup>耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン(BD) 25g、  
塩化メチレン250gを入れ、系中の水分が、水/A1(モル比) = 0.7となるよう  
5 に調整し、10℃に冷却した状態で、トリイソブチルアルミニウム8%塩化メチレン溶  
液を、BD/C<sub>o</sub>(モル比) = 20, 000、A1/C<sub>o</sub>(原子比) = 20となるよう  
に加え、よく攪拌し、次いで、得られたコバルト塩のホスフィン錯体溶液を、BD/C  
o(モル比) = 20, 000となるように加えた後、すみやかに20℃の恒温水槽に入  
れ、60分間重合した。

10 反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。次いで、  
2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホ  
ットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を  
求めた。結果を表3に示す。

比較例5～7

15 実施例8と同様の手法を用いて、表2に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によ  
りコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/C<sub>o</sub>比およびA1/C<sub>o</sub>比を、表  
3に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表3に示す。

表3

	実施例8	比較例5	比較例6	比較例7
重合溶媒	塩化メレン	塩化メレン	塩化メレン	塩化メレン
溶媒/1,3-ブタジエン (重量比)	10	10	10	10
コバルト塩	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロ ヘキシルホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル フェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル -4-メキシフェニル) ホスフィン
重合温度	20°C	20°C	-5°C	20°C
重合時間	60分	60分	90分	60分
BD/Co(モル比)	20,000	20,000	15,000	20,000
Al/Co(原子比)	20	20	15	20
重合転化率	86%	81%	83%	84%
溶液状態	均一	均一	析出	均一
ビニル結合含量	95%	92%	95%	93%
結晶化度	38%	29%	37%	30%
重量平均分子量	16万	17万	18万	16万
ハロゲン含有量	351ppm	387ppm	524ppm	483ppm

表3から明らかなように、実施例8において20°Cの重合温度で高い結晶化度の重合体が得られているが、比較例5、7では、20°Cの重合温度では、低い結晶化度の重合体となることが分かる。一方、比較例6においては、同等の結晶化度を得るために、

5 重合温度を-5°Cまで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例8では重合時間が短くてすむが、比較例6では、重合時間が長く実用上問題が残る。

以上のように、特公昭44-32425公報、特開平1-249788公報、および

特開平8-59733公報の記載より類推できる方法、すなわち、ホスフィン化合物として芳香族基を3つ有するホスフィン化合物を使用した場合には、同等の重合条件下では、より低い結晶化度となり、同程度の結晶化度の重合体を得ようすれば、重合温度を低いものとしなければならず、析出を防止するための溶媒使用量の増大、および発熱

5 反応である1, 2-ポリブタジエンの製造には、重合反応器に、より高い冷却能力が必要とされるなど、エネルギーの損失が大きくなるため、工業的に不利益であることは明白である。

#### 実施例9

##### 触媒溶液の調製：

10 乾燥窒素雰囲気中で、30m1耐圧ビンに、トルエン2m1、(A) オクチル酸コバルトの0.1モル/Lトルエン溶液0.25m1、(B2) トリス(3-メチルフェニルホスフィン)の0.1モル/Lトルエン溶液0.31m1と(D) ジメチルアルミニウムクロライド0.1モル/Lトルエン溶液を加えて室温下10分間攪拌した。これに、(C) メチルアルミノキサン1% (A1原子として) トルエン溶液2.95m1加えて

15 さらに10分間攪拌しコバルト触媒溶液とした。

##### 1, 3-ブタジエンの重合：

乾燥窒素雰囲気中で、500m1耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン(BD) 60m1、シクロヘキサン248m1を入れ、得られたコバルト触媒溶液を0.70m1加え、3

6℃の恒温水槽中で60分間重合した。

20 反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。

次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで重合体を得、収量から重合

転化率を求めた。それぞれの触媒成分とブタジエンの割合と重合の結果を表4に示す。

#### 実施例10～15

実施例9と同様の手法を用いて、表4に示すコバルト塩およびホスフィン化合物およ

び活性ハロゲン化物を用いてコバルト触媒溶液を調製した。コバルト塩量、ホスフィン

5 化合物量および活性ハロゲン化物量を、表4に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表4に示す。

#### 比較例8～9

実施例9と同様の手法を用いて、表5に示すコバルト塩およびホスフィン化合物およ

び活性ハロゲン化物のいずれかを添加せずに同様に溶液を調製し、ブタジエンの重合を

10 試みた。結果を表5に示す。

活性ハロゲン化物がないと極めて重合活性が低く工業的に製造コストが高くなるばかりでなくコバルト残さが多くなり好ましくない。また、ホスフィンがないと1, 2-ポリブタジエンは得られなかった。

表4～5から明らかなように、実施例9～13では、36℃の重合温度において、高い結晶化度の重合体を高収率で得ることができるが、比較例8～9においては、ほとんど重合せず低い収率でしか重合体は得られなかった。

#### 実施例16～18

活性ハロゲン化合物の種類を変えて実験した結果を表5に示す。

表5から明らかなように、ハロゲン化シラン化合物や四塩化チタンのような活性ハロゲン化物でも、収率良く結晶性1, 2-ポリブタジエンが得られた。結果を表5に示す。

#### 実施例19

実施例9のブタジエン60m1をブタジエン54m1とイソブレン7m1に変えて実

施例9と同様に重合した。生成したポリマー中に、イソプレンが7.1%共重合していた。

ポリマーの融点は87°Cであり、結晶性のブタジエン・イソプレン共重合体であった。

結果を表5に示す。

5

表4

	実施例						
	9	10	11	12	13	14	15
触媒							
(A)コバルト塩(mmol)							
オクチル酸コバルト	0.0057	0.0057	0.0057	0.006	0.006	0.0057	0.0057
ナフテン酸コバルト							
(B)ホスフィン化合物(mmol)							
トリス(3-メチルフェニルホスフィン)	0.009	0.0071	0.0043	0.009	0.012	0.009	0.009
ジフェニルシクロヘキシルホスフィン							
(D)活性ハロゲン化合物(mmol)							
ジメチルアルミニウムクロライド	0.011	0.014	0.0086	0.012	0.012	0.011	0.011
ジメチルクロロシラン							
トリメチルクロロシラン							
四塩化チタン							
(C)アルミ/キサン(mmol)							
メチルアルミニキサン	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
触媒調製溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	メチクロ	メチクロ	トルエン	トルエン
重合条件							
単量体	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
重合溶剤	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX
重合温度	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	50°C
重合時間(分)	60	60	60	60	60	60	60
重合結果							
転化率(%)	53	56	40	68	64	51	65
ビニル結合含量(%)	93	93	93	93	93	93	95
結晶化度(%)	28	28	28	28	28	28	35
重量平均分子量(万)	26.6	28.4	28.2	27.8	28.9	26.6	28.4
MI(g/10分)	1.04	1.23	0.17	5.2	4.3	0.98	0.65

表5

	実施例				比較例	
	16	17	18	19	8	9
触媒						
(A)コバルト塩(mmol)						
オクチル酸コバルト	0.0057	0.006		0.0057	0.006	0.006
ナフテン酸コバルト			0.006			
(B)ホスフィン化合物(mmol)						
トリス(3-メチルフェニルホスフィン)	0.009	0.009	0.009		0	0.012
ジフェニルシクロヘキシルホスフィン				0.009		
(D)活性ハロケン化合物(mmol)						
ジメチルアルミニウムクロライド	0.011			0.011	0.012	0
ジメチルクロロシラン		0.011				
トリメチルクロロシラン			0.011			
四塩化チタン						
(C)アルミニサン(mmol)						
メチルアルミニサン	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
触媒調製溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合条件						
単量体	BD	BD	BD	BD/IP	BD	BD
重合溶剤	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX	CHX
重合温度	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C	36°C
重合時間(分)	60	60	60	60	60	60
重合結果						
転化率(%)	55	50	45	35	6	9
ビニル結合含量(%)	93	93	93			
結晶化度(%)	28	28	28	融点 87°C	-	27
重量平均分子量(万)	28.2	27.8	28.9	18.8	-	34.9
MI(g/10分)	0.68	0.75	0.58	5.7	-	0.15

略称： メチクロ=塩化メチレン、 BD=ブタジエン、 IP=イソプレン、 CHX=シクロヘキサン

以上のように、本発明の実施例で用いたオクチル酸コバルトは、トルエンに対して任意の割合で溶解する溶解性の高い化合物である。一方、臭化コバルト・トリス(3-メチルフェニルホスフィン)錯体  $[\text{CoBr}_2 \cdot 2P(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  のトルエンに対する溶解度はわずか0.4%であり、大量の溶媒を必要とするため工業的に使用するには大きな調整

タンクを必要とする。特公昭44-32425公報や特開平1-249788公報で示された錯体を使用する方法と比較して、本発明は高濃度のコバルト触媒を使用することでき効率的な生産が可能になる。

また、本発明は *Journal of Polymer Science*, Vol40, 3086-3092(2002)に示された  
5 塩化コバルトをスラリー状態で使用する方法と比較すると、コバルト量で約1/3、ア  
ルミノキサン量で約1/10と少なく、触媒が効率的に活用されていることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明により得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンは、単独で、または、他の合成  
10 樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとし  
て配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの  
充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物  
として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、タ  
イヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、  
15 樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

## 請求の範囲

1. (A) コバルト塩、(B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、および (C) 有機 5 アルミニウム化合物、を含有する触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水素溶 媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
2. 触媒系が、(A) 成分と (B 1) 成分を混合して得られるコバルト塩のホスフィ ン錯体、および (C) 成分、を含有する請求項 1 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエン の製造方法。
- 10 3. (A) 成分が塩化コバルト、臭化コバルト、オクチル酸コバルト、バーサチック 酸コバルトおよびナフテン酸コバルトの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
4. (B 1) 成分がジフェニルシクロヘキシルホスフィンである請求項 1 または 2 記 載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
- 15 5. (A) 成分 1 モルに対する (B 1) 成分の使用割合が 1 ~ 5 モルである請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
6. (C) 成分の使用量が、1, 3-ブタジエンと (C) 成分中のアルミニウム原子 のモル比 (1, 3-ブタジエン/A 1) で 500 ~ 4, 000 の範囲である請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
- 20 7. 炭化水素溶媒がシクロヘキサンおよび/または塩化メチレンである請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
8. 重合温度が -20 °C ~ +120 °C である請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の結晶性

1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

9. 得られる 1, 2-ポリブタジエンの結晶化度が 5~40% である請求項 1~8 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

10. (A) コバルト塩、(B) (B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基もしくは炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物および/または (B 2) 芳香族基を 3 つ有するホスフィン化合物、(C) 有機アルミニウム化合物、ならびに (D) 活性ハロゲンを有する化合物を含む触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

11. 触媒系として、あらかじめ、(D) 成分と (A) 成分、または、(D) 成分と (A) 成分と (B) 成分とを混合して得られるコバルト触媒を用いる請求項 10 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

12. 触媒系として、あらかじめ、(C) 成分と (D) 成分とを混合して得られる助触媒を用いる請求項 10 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

13. (A) 成分 1 モルに対する (B) 成分の使用割合が 0.5~5 モルであり、(A) 成分 1 モルに対する、(D) 成分の使用割合が 0.5~10 モルである請求項 10~12 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

14. (A) 成分が酢酸コバルト、乳酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、バーサチック酸コバルトおよびナフテン酸コバルトの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 10~13 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

15. (D) 成分がハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化金属化合物、ハロゲ

ン化シラン化合物および有機活性ハロゲン化物の群から選ばれた少なくとも1種である

請求項10～14いずれかに記載の結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

16. 炭化水素溶媒がシクロヘキサン、ヘキサンおよび塩化メチレンの群から選ばれ

た少なくとも1種である請求項10～15いずれかに記載の結晶性1, 2-ポリブタジ

5 エンの製造方法。

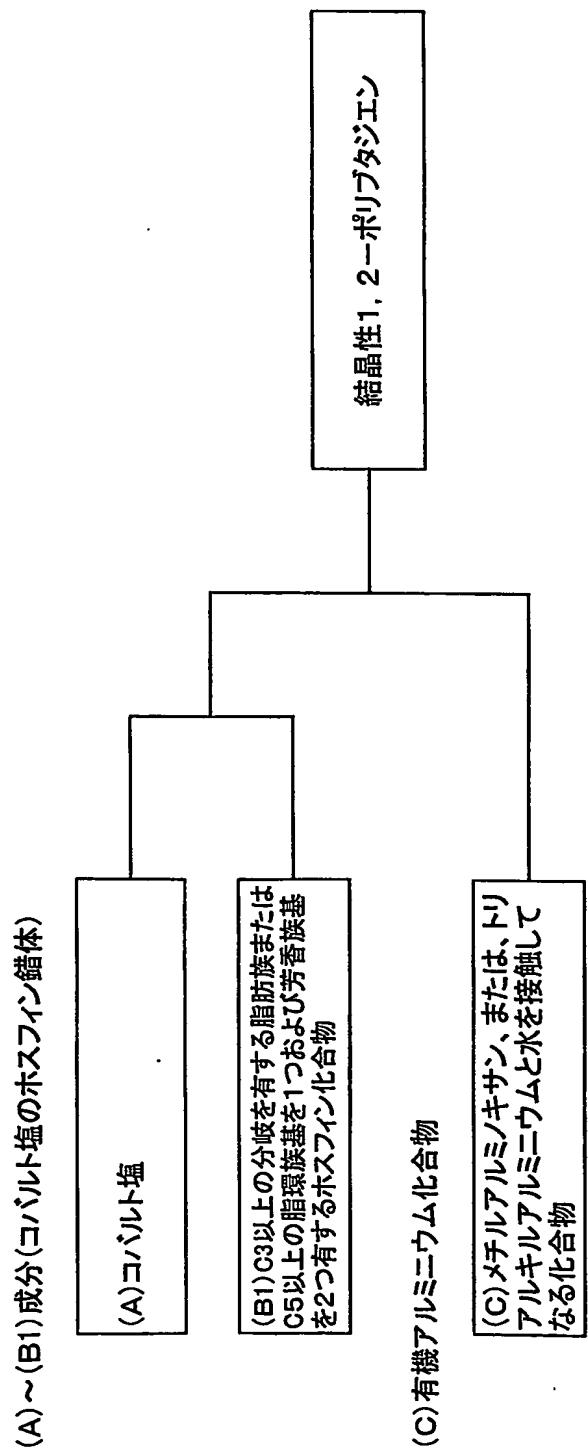
17. 重合温度が-20℃～+120℃である請求項10～16いずれかに記載の結

晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

18. 得られる1, 2-ポリブタジエンの結晶化度が5～40%である請求項10～

17いずれかに記載の結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

第1図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/70, C08F36/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/70, C08F36/06, 136/06, 236/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-298867 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. Nos. [0009], [0012] to [0020] (Family: none)	10-18 1-9
X A	JP 07-002927 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. Nos. [0008], [0010], [0011] to [0015], [0017] to [0021] (Family: none)	10-18 1-9
A	JP 10-158333 A (JSR Corp.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims (Family: none)	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2003 (16.10.03)Date of mailing of the international search report  
28 October, 2003 (28.10.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-059733 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims (Family: none)	1-18
A	US 5879805 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims & JP 2001-515931 A Claims	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08F 4/70, C08F 36/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08F 4/70, C08F 36/06, 136/06, 236/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 06-298867 A (日本合成ゴム株式会社) 1994. 10. 25 特許請求の範囲、【0009】、【0012】-【0020】 (ファミリーなし)	10-18
A		1-9
X	JP 07-002927 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 01. 06 特許請求の範囲、【0008】、【0010】、【0011】-【0015】、【0017】-【0021】 (ファミリーなし)	10-18
A		1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとつて自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16. 10. 03	国際調査報告の発送日 16. 10. 03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子 印 4 J 2940 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-158333 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 06. 16 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 08-059733 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 03. 05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	US 5879805 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation) 1999. 03. 09 claim & JP 2001-515931 A 特許請求の範囲	1-18